

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002179724 A
(43) Date of publication of application: 26.06.2002

(51) Int. Cl

C08F 4/695

C07C 49/92, C07C251/24, C07F 13/00, C07F 17/00, C08F 10/00

(21) Application number:

2000380712

(22) Date of filing:

14.12.2000

(71) Applicant:

TONEN CHEM CORP

NIPPON STEEL CHEM CO LTD

NIPPON ZEON CO LTD

KANEKAFUCHI CHEM IND CO LTD

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(72) Inventor:

HOANG THE BAN

KASE TOSHIO

KAWABE MASANAO

FUKUI YOSHIFUMI

OZAKI HIROYUKI

JIN JIJIU

MURATA MASAHIKE

MIYAZAWA SATORU

HAGIWARA HIDEAKI

TSUCHIHARA KENJI

SUZUKI YASUZO

ASAI MICHIIKO

(54) CATALYST COMPONENT CONTAINING MANGANESE COMPLEX, CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING POLYOLEFIN USING THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst component for α -olefin polymerization using a manganese complex, a group VII transition metal complex which has never been known as a catalyst component and/or a catalyst for α -olefin polymerization, to obtain a catalyst comprising the catalyst component, and to provide a method for producing polyolefin using the catalyst.

SOLUTION: This catalyst component for α -olefin polymerization is obtained by carrying a manganese complex on a magnesium compound. The catalyst for α -olefin polymerization comprises the catalyst component obtained by carrying the manganese complex on the magnesium compound and an organic aluminum compound. The method for producing polyolefin comprises polymerizing an α -olefin using the catalyst for α -olefin polymerization comprising the catalyst component obtained by carrying the manganese complex on the magnesium compound and an organic aluminum compound.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-179724

(P2002-179724A)

(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコト(参考)

C 0 8 F 4/695

C 0 8 F 4/695

4 H 0 0 6

C 0 7 C 49/92

C 0 7 C 49/92

4 H 0 5 0

251/24

251/24

4 J 0 2 8

C 0 7 F 13/00

C 0 7 F 13/00

A 4 J 1 2 8

17/00

17/00

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-380712(P2000-380712)

(71)出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都港区海岸一丁目16番1号

(22)出願日

平成12年12月14日(2000.12.14)

(71)出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都品川区西五反田七丁目21番11号

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年9月27日～
29日 社団法人高分子学会主催の「第49回 高分子討論
会」において文書をもって発表

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(出願人による申告) 国等の委託研究成果に係る特許出
願(平成12年度、新エネルギー産業総合開発機構委託研
究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるも
の)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マンガン錯体含有触媒成分および触媒並びにそれを用いるポリオレフィンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 α -オレフィンの重合用触媒成分および/または触媒として全く知られていない、V I I 族遷移金属錯体であるマンガン錯体を用いた、 α -オレフィン重合用触媒成分および触媒並びにそれを用いるポリオレフィンの製造方法を提供すること。

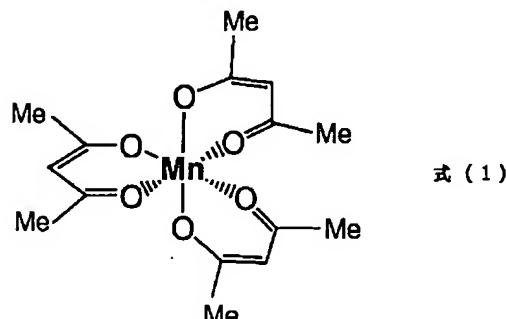
【解決手段】 マンガン錯体をマグネシウム化合物に担持してなる α -オレフィン重合用触媒成分、マンガン錯体をマグネシウム化合物に担持してなる触媒成分および有機アルミニウム化合物を含有する α -オレフィン重合用触媒、並びにマンガン錯体をマグネシウム化合物に担持してなる触媒成分および有機アルミニウム化合物を含有する α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを重合するポリオレフィンの製造方法。

【特許請求の範囲】

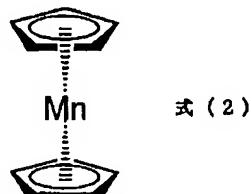
【請求項1】 マンガン錯体をマグネシウム化合物に担持してなる α -オレフィン重合用触媒成分。

【請求項2】 下記式(1)、(2)または(3)で表される、1種以上のマンガン錯体を用いる請求項1に記載の α -オレフィン重合用触媒成分。

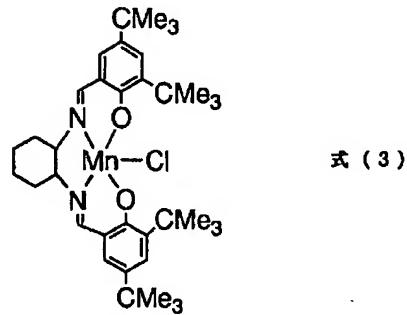
【化1】



【化2】



【化3】

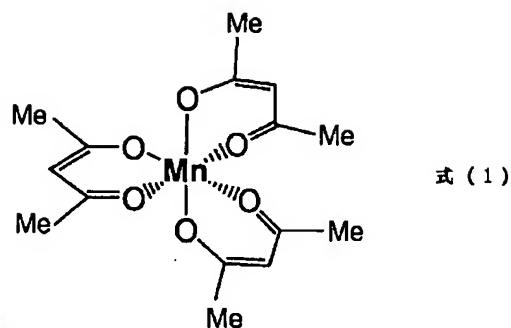


(式中、Meはメチル基を示す。)

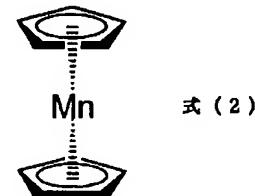
【請求項3】 マンガン錯体をマグネシウム化合物に担持してなる触媒成分および有機アルミニウム化合物を含有する α -オレフィン重合用触媒。

【請求項4】 下記式(1)、(2)または(3)で表される、1種以上のマンガン錯体を用いる請求項3に記載の α -オレフィン重合用触媒。

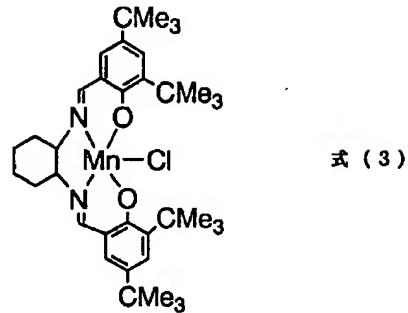
【化4】



【化5】



【化6】



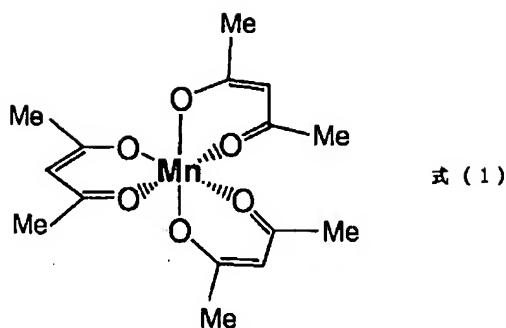
(式中、Meはメチル基を示す。)

【請求項5】 マンガン錯体をマグネシウム化合物に担持してなる触媒成分および有機アルミニウム化合物を含有する α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを重合するポリオレフィンの製造方法。

【請求項6】 上記に加えてさらに電子供与性化合物を含有する α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを重合する請求項5に記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項7】 下記式(1)、(2)または(3)で表される、1種以上のマンガン錯体を用いる請求項5または6に記載のポリオレフィンの製造方法。

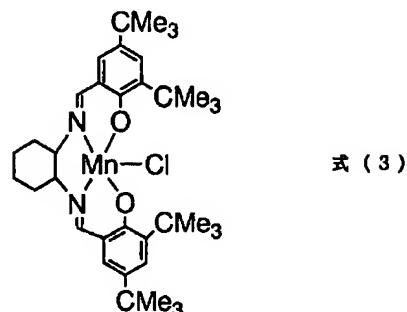
【化7】



【化8】



【化9】



(式中、Meはメチル基を示す。)

【請求項8】 α -オレフィンがエチレンである請求項5または7に記載のポリオレフィンの製造方法。

【請求項9】 α -オレフィンがプロピレンである請求項6または7に記載のポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マンガン錯体含有触媒成分および触媒並びにそれを用いるポリオレフィンの製造方法に関し、さらに詳しくは、VII族の遷移金属錯体であるマンガン錯体を用いる、新規な α -オレフィン重合用触媒成分および触媒並びにそれを用いるポリオレフィンの製造方法に関する。

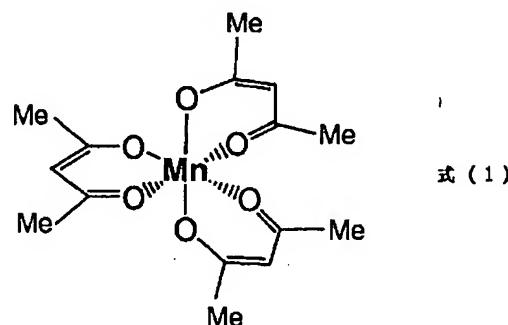
【0002】

【従来の技術】従来、周期律表のIII族、IV族、V族、VI族およびVII族遷移金属錯体を α -オレフィンの重合用触媒成分および/または触媒として用いる研究は、広範になされていた。しかしながら、VII族遷移金属錯体を α -オレフィンの重合用触媒成分および/または触媒に用いる例は報告されていなかった。

【0003】近年、マンガネーゼ(III) (アセチルアセトナト)₃ (下記式(1)、以下、Mn(aac)₃と略す。)とアルキルハライド化合物を組み合わせた触媒を用いて、スチレンおよびメタクリル酸メチルを重合させる事例が報告されている(高分子学会予稿集、第48卷、No.8、1716頁、1999年)。さらに、Mn(aac)₃とジエチルアルミニウムクロライドとを組み合わせた触媒を用いて、80℃、15時間にてスチレンを重合し、アタクチックポリスチレンを製造し得ることも報告されている(高分子学会予稿集、第49卷、No.2、207頁、2000年)。しかしながら、これらの重合は、ラジカル機構で進行していると考えられ、 α -オレフィンの重合とは、その機構が異なるものである。

【0004】

【化10】

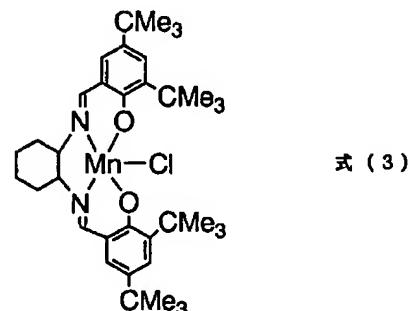


(式中、Meはメチル基を示す。)

【0005】また、1,2-シクロヘキサンジアミノ-N,N'-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-*o*-シリデン)マンガネーゼ(III)クロライド(下記式(3)、以下、Mn(salen)Clと略す。)は、オレフィンのエポキシ化触媒としてよく知られているものの、 α -オレフィン重合用触媒としての使用例は、知られていなかった(J. Am. Chem. Soc.、第116卷、6937頁、1994年)。

【0006】

【化11】



(式中、Meはメチル基を示す。)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来、 α -オレフィンの重合用触媒成分および/または触媒として全く知られていなかった、VII族遷移金属錯

体であるマンガン錯体を用いた、 α -オレフィン重合用触媒成分および触媒並びにそれを用いるポリオレフィンの製造方法を提供することにある。

【0008】

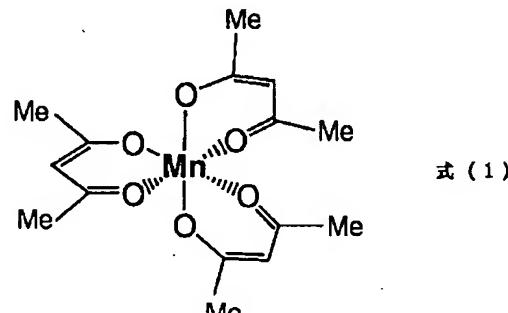
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、マンガン錯体をマグネシウム化合物に担持することにより、該マンガン錯体が α -オレフィン重合用触媒成分および触媒となり得ることを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明の第1の発明によれば、マンガン錯体をマグネシウム化合物に担持してなる α -オレフィン重合用触媒成分が提供される。

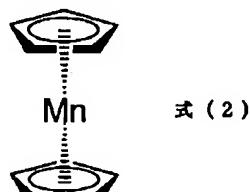
【0010】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、下記式(1)、(2)または(3)で表される、1種以上のマンガン錯体を用いる α -オレフィン重合用触媒成分が提供される。

【0011】

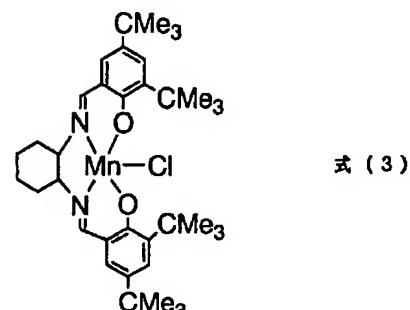
【化12】



【化13】



【化14】



(式中、Meはメチル基を示す。)

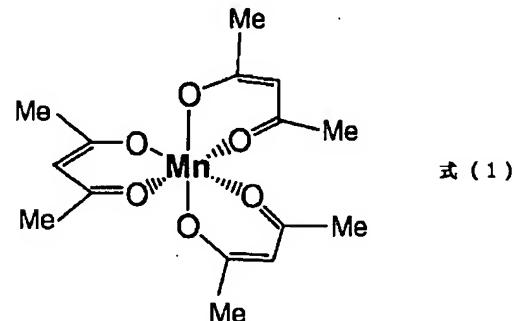
【0012】また、本発明の第3の発明によれば、マンガン錯体をマグネシウム化合物に担持してなる触媒成分および有機アルミニウム化合物を含有する α -オレフィ

ン重合用触媒が提供される。

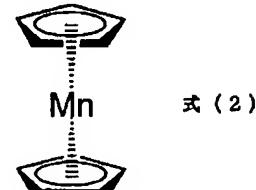
【0013】また、本発明の第4の発明によれば、第3の発明において、下記式(1)、(2)または(3)で表される、1種以上のマンガン錯体を用いる α -オレフィン重合用触媒が提供される。

【0014】

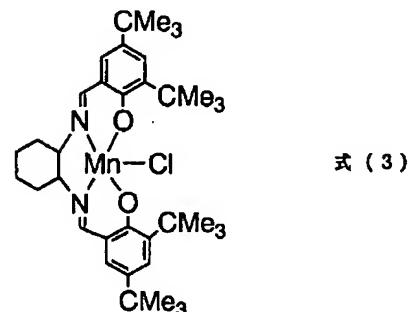
【化15】



【化16】



【化17】



(式中、Meはメチル基を示す。)

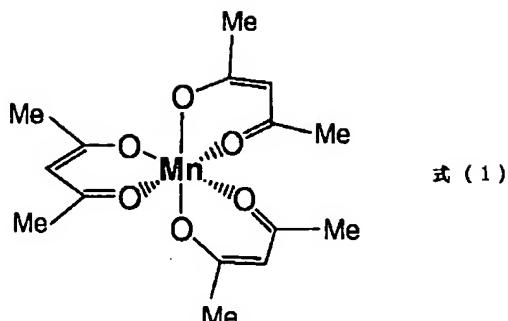
【0015】さらに、本発明の第5の発明によれば、マンガン錯体をマグネシウム化合物に担持してなる触媒成分および有機アルミニウム化合物を含有する α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを重合するポリオレフィンの製造方法が提供される。

【0016】さらに、本発明の第6の発明によれば、第5の発明において、さらに電子供与性化合物を含有する α -オレフィン重合用触媒を用いて α -オレフィンを重合するポリオレフィンの製造方法が提供される。

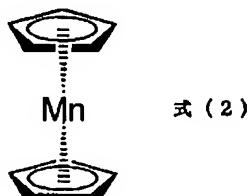
【0017】また、本発明の第7の発明によれば、第5または6の発明において、下記式(1)、(2)または(3)で表される、1種以上のマンガン錯体を用いるポリオレフィンの製造方法が提供される。

【0018】

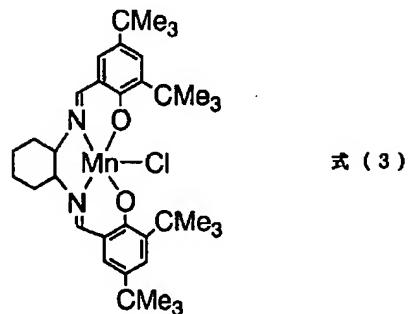
【化18】



【化19】



【化20】



(式中、Meはメチル基を示す。)

【0019】また、本発明の第8の発明によれば、第5または7の発明において、 α -オレフィンがエチレンであるポリオレフィンの製造方法が提供される。

【0020】また、本発明の第9の発明によれば、第6または7の発明において、 α -オレフィンがプロピレンであるポリオレフィンの製造方法が提供される。

【0021】

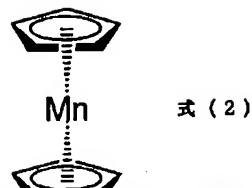
【発明の実施の形態】以下、本発明のマンガン錯体含有触媒成分および触媒並びにそれを用いるポリオレフィンの製造方法について各項目毎に詳細に説明する。

【0022】1. マンガン錯体

本発明の α -オレフィン重合用触媒成分として用いるマンガン錯体としては、例えば、マンガネーゼ(II) (アセチルアセトナト)₂、Mn(acac)₃、マンガノセン(下記式(2)、以下、Mn(Cp)₂と略す)、Mn(salen)Cl、マンガンアセテート、マンガンシクロヘキサンブチレートなどが挙げられるが、この中、Mn(acac)₃、Mn(Cp)₂、Mn(salen)Clの使用が好ましい。

【0023】

【化21】



【0024】上記の α -オレフィン重合用触媒成分であるマンガン錯体と有機アルミニウム化合物を、そのまま溶媒に溶解し、均一系重合用触媒として用いても、エチレン重合に対しては、低活性ながらも重合活性を示す。しかしながら、上記のマンガン錯体をマグネシウム化合物に担持した不均一系重合用触媒として用いると、対応する均一系触媒の50~100倍の重合活性を示す。

【0025】2. α -オレフィン重合用触媒成分の製造方法

本発明の α -オレフィン重合用触媒成分は、上記マンガン錯体と5~500倍モルのマグネシウム化合物をトルエン溶媒中にて、90°C程度の温度にて、4時間程度、反応させることにより製造する。得られた触媒成分中のマンガン錯体の担持量は、ICP (Inductive Coupled Plasma) にて測定でき、通常、0.1から0.5ミリモル/g、好ましくは0.2~0.4ミリモル/gである。

【0026】上記担体として用いられるマグネシウム化合物は、例えばMg(OR¹)(OR²)で表されるジアルコキシマグネシウム(R¹、R²は炭素数1~10のアルキル基で同じでも異なっていてもよい。)、Mg(OR¹)Xで表されるアルコキシハロゲン化マグネシウム(R¹は前記と同意義。Xはハロゲン原子を示す。)、MgX₂で表されるジハロゲン化マグネシウム(Xは前記と同意義。)などが挙げられる。

【0027】具体的には、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド、フッ化マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウムおよびこれらの無水物が挙げられるが、特に無水塩化マグネシウムが好ましい。

【0028】3. α -オレフィン重合用触媒

本発明の α -オレフィン重合用触媒は、上記のマンガン錯体をマグネシウム化合物に担持してなる α -オレフィン重合用触媒成分と、有機アルミニウム化合物の二成分、またはそれに電子供与性化合物を加えた三成分を含有するものである。前者の α -オレフィン重合用触媒は、エチレン重合に好適に用いられ、後者の α -オレフィン重合用触媒は、プロピレン重合に好適に用いられる。

【0029】(i) 有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式R³_nAlX_{3-n} (但し、R³はアルキル基またはアリール基、Xはハロゲン原子、アルコキシ基または水素

原子を示し、 n は $1 \leq n \leq 3$ である任意の数である。)で示されるものであり、例えばトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムモノハライド、モノアルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、ジアルキルアルミニウムモノアルコキシドおよびジアルキルアルミニウムモノハイドライドなどの炭素数 $1 \sim 18$ 個、好ましくは炭素数 $2 \sim 6$ 個のアルキルアルミニウム化合物またはその混合物もしくは錯化合物が挙げられる。

【0030】具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムジプロマイド、エチルアルミニウムジプロマイド、エチルアルミニウムジアイオダイド、イソブチルアルミニウムジクロライドなどのモノアルキルアルミニウムジハライド、エチルアルミニウ

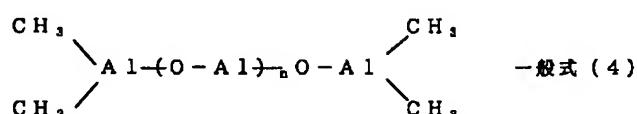
ムセスキクロライドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジプロピルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムモノアルコキシド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

【0031】また、酸素原子または窒素原子を介して 2 個以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物も使用可能である。そのような化合物としては、例えば、 $(C_2H_5)_2AlOA1(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOA1(C_4H_9)_2$ 、 $((C_2H_5)_2Al)_3N$ などが挙げられる。

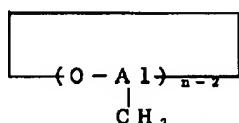
【0032】また、本発明で用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式(4)または(5)で表されるメチルアルモキサン化合物も挙げられる。

【0033】

【化22】



【化23】



一般式(5)

(式中、 n は $0 \sim 40$ 、好ましくは $2 \sim 30$ の整数である。)

【0034】一般式(4)および(5)で表される化合物は、トリメチルアルミニウムと水の反応により得られる生成物である。メチルアルモキサンは、他のトリアルキルアルミニウムと水から得られるアルモキサン、例えばエチルアルモキサン、プロピルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルエチルアルモキサン、メチルブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサンなどと複数種、併用して用いることもできる。

【0035】メチルアルモキサンは公知の方法で調製することができ、具体的には以下のようない方法が例示される。トリメチルアルミニウムをトルエン、ベンゼン、エーテルなどの適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法、(ロ)トリメチルアルミニウムと結晶水を有する塩水和物、例えは硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物と加熱反応させる方法、(ハ)シリカゲルなどに含浸させた水分と反応させる方法、(ニ)トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、トルエン、ベンゼン、エーテルなどの適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法、(ホ)トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、結晶水を有する塩水和物、例えは硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物と加熱反応させる方法、(ヘ)シリカゲルなどに水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムで処理した後、トリメチルアルミニウムで追加処理する方法、(ト)メチルアルモキサンおよびイソブチルアルモキサンを公知の方法で合成し、これら二成分を所定量混合し、加熱反応させる方法、(チ)ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素溶媒に硫酸銅 5 水塩などの結晶水を有する塩を入れ、 $-40 \sim 40$ ℃位の温度条件下でトリメチルアルミニウムと反応させる方法。この場合、使用する水の量は、トリメチルアルミニ

と反応させる方法、(ハ)トリメチルアルミニウムとシリカゲルなどに含浸させた水分と反応させる方法、

(ニ)トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、トルエン、ベンゼン、エーテルなどの適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法、

(ホ)トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、結晶水を有する塩水和物、例えは硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物と加熱反応させる方法、

(ヘ)シリカゲルなどに水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムで処理した後、トリメチルアルミニウムで追加処理する方法、(ト)メチルアルモキサンおよびイソブチルアルモキサンを公知の方法で合成し、これら二成分を所定量混合し、加熱反応させる方法、(チ)ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素溶媒に硫酸銅 5 水塩などの結晶水を有する塩を入れ、 $-40 \sim 40$ ℃位の温度条件下でトリメチルアルミニウムと反応させる方法。この場合、使用する水の量は、トリメチルアルミニ

ウムに対してモル比で通常0.5～1.5である。このようにして得られたメチルアルモキサンは、上記一般式(4)または(5)に示すような線状または環状の有機アルミニウムの重合体である。

【0036】上記の中で、本発明の有機アルミニウム化合物としての使用が特に好ましいものは、ジエチルアルミニウムクロライドおよびメチルアルモキサンである。

【0037】(i) 電子供与性化合物

本発明で用いられる電子供与性化合物としては、カルボン酸類、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル類、カルボン酸ハロゲン化物、アルコール類、エーテル類、ケトン類、アミン類、アミド類、ニトリル類、アルデヒド類、アルコレート類、有機基と炭素もしくは酸素を介して結合したリン、ヒ素およびアンチモン化合物、ホスホアミド類、チオエーテル類、チオエステル類、炭素エステルなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸類、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル類、カルボン酸ハロゲン化物、アルコール類、エーテル類が好ましく用いられる。

【0038】(a) カルボン酸類

カルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、ビバリン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの脂肪族モノカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族ジカルボン酸、酒石酸などの脂肪族オキシカルボン酸、シクロヘキサンモノカルボン酸、シクロヘキセンモノカルボン酸、シス-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、シス-4-メチルシクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸などの脂環式カルボン酸、安息香酸、トルイル酸、アニス酸、p-第三級ブチル安息香酸、ナフトエ酸、ケイ皮酸などの芳香族モノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタル酸、トリメリト酸、ヘミメリト酸、トリメシン酸、ピロメリト酸、メリト酸などの芳香族多価カルボン酸などが挙げられる。

【0039】(b) カルボン酸無水物

カルボン酸無水物としては、上記のカルボン酸類の無水物が使用し得る。

【0040】(c) カルボン酸エステル

カルボン酸エステルとしては、上記のカルボン酸類のモノまたは多価エステルを使用することができ、その具体例として、ギ酸ブチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、ビバリン酸プロピル、ビバリン酸イソブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソブチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、コハク酸ジイソブチル、グルタル酸ジエチル、グルタル酸ジブチル、グルタル酸ジイソブチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジイソブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン

酸ジブチル、マレイン酸ジイソブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジイソブチル、酒石酸ジエチル、酒石酸ジブチル、酒石酸ジイソブチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、p-トルイル酸メチル、p-第三級ブチル安息香酸エチル、p-アニス酸エチル、o-ナフトエ酸エチル、o-ナフトエ酸イソブチル、ケイ皮酸エチル、フタル酸モノメチル、フタル酸モノエチル、フタル酸モノブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジアリル、フタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジイソブチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、ナフタル酸ジエチル、ナフタル酸ジブチル、トリメリト酸トリエチル、トリメリト酸トリブチル、ピロメリト酸テトラメチル、ピロメリト酸テトラエチル、ピロメリト酸テトラブチルなどが挙げられる。

【0041】(d) カルボン酸ハロゲン化物

カルボン酸ハロゲン化物としては、上記のカルボン酸類の酸ハロゲン化物を使用することができ、その具体例として、酢酸クロライド、酢酸プロマイド、酢酸アイオダイド、プロピオン酸クロライド、酪酸クロライド、酪酸プロマイド、ビバリン酸クロライド、ビバリン酸プロマイド、アクリル酸クロライド、アクリル酸アイオダイド、メタクリル酸クロライド、メタクリル酸プロマイド、メタクリル酸アイオダイド、クロトン酸クロライド、マロン酸クロライド、マロン酸プロマイド、コハク酸クロライド、コハク酸プロマイド、グルタル酸クロライド、グルタル酸プロマイド、アジピン酸クロライド、アジピン酸プロマイド、セバシン酸クロライド、セバシン酸プロマイド、マレイン酸クロライド、マレイン酸プロマイド、フマル酸クロライド、フマル酸プロマイド、酒石酸クロライド、酒石酸プロマイド、シクロヘキサンカルボン酸クロライド、シクロヘキサンカルボン酸プロマイド、1-シクロヘキセンカルボン酸クロライド、シス-4-メチルシクロヘキセンカルボン酸クロライド、シス-4-メチルシクロヘキセンカルボン酸プロマイド、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、p-トルイル酸クロライド、p-トルイル酸プロマイド、p-アニス酸クロライド、p-アニス酸プロマイド、o-ナフトエ酸クロライド、ケイ皮酸クロライド、ケイ皮酸プロマイド、フタル酸ジクロライド、フタル酸ジブチル、イソフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジプロマイド、テレフタル酸ジクロライド、ナフタル酸ジクロライドなどが挙げられる。また、アジピン酸モノメチルクロライド、マレイン酸モノエチルクロライド、マレイン酸モノメチルクロライド、フタル酸ブチルクロライドのようなジカルボン酸のモノアルキルハロゲン化物も使用し得る。

【0042】(e) アルコール類

アルコール類は、一般式 R^4OH で表される。式において R^4 は炭素数 1 ~ 12 個のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルアルキルである。その具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、アリルアルコール、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、p-t-ブチルフェノール、n-オクチルフェノールなどである。

【0043】(f) エーテル類

エーテル類は、一般式 R^5OR^6 で表される。式において R^5 、 R^6 は炭素数 1 ~ 12 個のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルアルキルであり、 R^5 と R^6 は同じでも異なっていてもよい。その具体例としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジ-2-エチルヘキシルエーテル、ジアリルエーテル、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、エチルフェニルエーテルなどである。

【0044】上記の中で、本発明の電子供与性化合物としての使用が特に好ましいものは、安息香酸エチルおよびフタル酸ジブチルである。

【0045】4. α -オレフィン

本発明で用いられる α -オレフィンは、炭素数 2 ~ 20 の α -オレフィンであり、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの直鎖ないし分岐型のオレフィン類などが挙げられる。好ましくは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテンなどが挙げられ、特に好ましくはエチレンおよびプロピレンであり、これらは、単独でも、あるいは上記モノマーの少なくとも 1 つ以上と任意の割合で用いてよい。

【0046】5. ポリオレフィンの製造方法

上記の α -オレフィン重合用触媒を用いる α -オレフィンの重合反応は、液相で重合させる場合、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性

炭化水素中または α -オレフィン液状モノマー中で行うことができる。重合温度は、通常 0 ~ 100 ℃、好ましくは 30 ~ 80 ℃ の範囲である。重合圧力は、例えば 1 ~ 60 気圧でよい。得られる重合体の分子量の調節は、水素または他の公知の分子量調節剤を存在せしめることにより行われる。本発明の触媒を用いた重合反応は、連続またはバッチ式で行い、その条件は、通常用いられる条件でよく、(共) 重合反応は一段でも、二段以上で行ってよい。

【0047】また、溶液重合の場合、マンガン錯体濃度は、0.1 ~ 10 ミリモル/1 が好ましく、マンガン錯体 1 モル当たり、有機アルミニウム化合物の使用量を 50 ~ 1000 モルとすることが好ましい。さらに、電子供与性化合物を用いる場合は、マンガン錯体 1 モル当たり、電子供与性化合物の使用量を 10 ~ 200 モルとすることが好ましい。

【0048】6. ポリオレフィン

本発明の重合反応において得られるポリオレフィン、特にポリエチレンおよびポリプロピレンは、下記の特徴を有するものである。

(i) ポリエチレン

マンガン錯体をマグネシウム化合物に担持しない均一系触媒を用いたエチレン重合では、助触媒としてメチルアルモキサンを用いた場合のみ、低活性ながらポリエチレンが得られる。該ポリエチレンは、いずれも重量平均分子量 (以下、M_w と略す。) が 100 万以上の高分子量ポリエチレンであり、分子量分布 (M_w/数平均分子量 (以下、M_n と略す。)) は、2 ~ 3 程度の比較的狭いものである。また、ポリエチレンの融点は、いわゆる高密度ポリエチレンであることを示す。さらに、生成ポリエチレンの ¹³C-NMR 測定より、分岐が全く見られず、基本的に配位重合にて重合が進行したものと考えられる。

【0049】一方、マンガン錯体をマグネシウム化合物に担持した本発明の不均一系触媒を用いたエチレン重合では、対応する均一系触媒と比較して 50 ~ 100 倍の重合活性の増加が見られた。生成ポリエチレンは、不均一系触媒としたことにより、分子量分布は、広がっているものの、均一系触媒の場合と同様に、M_w は、極めて高く、また、その融点より高密度ポリエチレンであることが分かった。

(ii) ポリプロピレン

マンガン錯体をマグネシウム化合物に担持しない均一系触媒を用いたプロピレン重合では、重合活性が全くない。

【0051】一方、本発明の不均一系触媒を用いたプロピレン重合では、Mn (acac)₃ または Mn (salen) Cl をマグネシウム化合物に担持した触媒成分を用いた場合、低活性ながらポリプロピレンが得られることが分かった。この触媒系に電子供与性化合物 (例え

ば、安息香酸エチル）を添加すると、マンガンに対する安息香酸エチルのモル比が50～100にて重合活性が最大となり、かつ、生成ポリプロピレンの立体規則性も向上することが確認された。また、生成ポリプロピレンの融点は、160～162°Cであることから、通常のアイソタクチックポリプロピレンが生成していることが分かった。さらに、¹³C-NMR測定より、高立体規則性ポリプロピレンの生成が明らかで、アイソタクチック立体特異性配位重合が進行したものと考えられる。

【0052】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、得られたポリオレフィンは、次の方法にて物性を測定した。

(1) 分子量および分子量分布：東ソー（株）製GPC（ゲルパーキエーションクロマトグラフィー）HLC-8121GPC/HTを用いた。溶媒はトリクロロベンゼン、測定温度は135°C、溶媒流速は1ml/分で、カラムは、東ソー（株）製単分散ポリスチレン標準試料を用い、検量線を求め、ユニバーサル法によって求めた。

【0053】(2) 融点：DSC（（株）マックサイエンス製 DSC3200S）を用いて測定した。

(3) ミクロ構造解析：¹³C-NMR（日本電子（株）製 JNM-LA600）を用い、溶媒はC₂C₁、温度は125°Cにて測定を行った。

【0054】実施例1

(1) エチレン重合用触媒成分の調製

窒素置換した内容積200mlのガラス製シュレンクに、11.4gの無水塩化マグネシウム（東邦チタニウム社製）と、1.28gのMn(acac)₃を導入し、90°Cにて4時間、反応させた後、トルエンにて洗浄し、乾燥することにより触媒成分を調製した。マンガン錯体の担持率を、ICP（Inductively Coupled Plasma）にて測定したところ、0.25ミリモル/gであった。

【0055】(2) エチレンの重合

窒素置換した100cm³のオートクレーブに、25mlのトルエン、4ミリモルのジメチルアルミニウムクロライド（以下、DEACと略す。）（1ミリモル/ml濃度）、Mn(acac)₃を担持した無水塩化マグネシウム担体98mgを仕込んだ後、71のエチレンを導入し、40°Cにて6時間エチレンの重合を行った。酸性メタノールの導入により、重合を停止後、得られたポリエチレンを60°Cにて8時間減圧乾燥した。得られたポリエチレンのM_wは、3,272,000、M_w/M_nは、6.4、融点は、136.7°Cであった。また、エチレンの重合活性は、30.0kg-Polyethylene（以下、PEと略す。）/モルーマンガン（以下、Mnと略す。）・時間であった。結果を表1に示す。

【0056】比較例1

無水塩化マグネシウムに担持しない均一系の触媒成分を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてエチレン重合を行った。得られたポリエチレンのM_wは、3,460,000、M_w/M_nは、2.8、融点は、136.7°Cであった。また、エチレンの重合活性は、0.4kg-PE/モル-Mn・時間であった。結果を表1に示す。

【0057】実施例2

Mn(Cp)₂を無水塩化マグネシウムに担持した触媒成分（担持率：0.21ミリモル/g）を用いたこと、有機アルミニウム化合物として、メチルアルモキサン（以下、MAOと略す。）を用い、有機アルミニウム化合物/マンガン錯体のモル比を200から500に変えたこと、および重合温度を40°Cから70°Cとしたこと以外は実施例1と同様にしてエチレン重合を行った。得られたポリエチレンの融点は、137.6°Cであった。また、エチレンの重合活性は、11.0kg-PE/モル-Mn・時間であった。結果を表1に示す。

【0058】比較例2

無水塩化マグネシウムに担持しない均一系の触媒成分を用いたこと以外は、実施例2と同様にしてエチレン重合を行った。得られたポリエチレンのM_wは、1,900,000、M_w/M_nは、2.8、融点は、137.0°Cであった。また、エチレンの重合活性は、6.3kg-PE/モル-Mn・時間であった。結果を表1に示す。

【0059】実施例3

Mn(salen)Clを無水塩化マグネシウムに担持した触媒成分（担持率：0.27ミリモル/g）を用いたこと、および重合温度を40°Cから70°Cとしたこと以外は実施例1と同様にしてエチレン重合を行った。得られたポリエチレンの融点は、135.2°Cであった。また、エチレンの重合活性は、25.0kg-PE/モル-Mn・時間であった。結果を表1に示す。

【0060】比較例3

無水塩化マグネシウムに担持しない均一系の触媒成分を用いたこと以外は、実施例3と同様にしてエチレン重合を行った。エチレンの重合活性は、0kg-PE/モル-Mn・時間であり、ポリエチレンは、得られなかつた。結果を表1に示す。

【0061】比較例4

無水塩化マグネシウムに担持しない均一系の触媒成分を用いたこと、および有機アルミニウム化合物として、MAOを用い、有機アルミニウム化合物/マンガン錯体のモル比を200から500に変えたこと以外は、実施例3と同様にしてエチレン重合を行った。得られたポリエチレンのM_wは、1,410,000、M_w/M_nは、3.0、融点は、138.7°Cであった。また、エチレンの重合活性は、0.1kg-PE/モル-Mn・時間

であった。結果を表1に示す。

【表1】

【0062】

	触媒成分	有機A1 化合物	A1/Mn (モル比)	重合温度 (°C)	重合活性 (kg-PE/モル-Mn・HR)	Mw ×10 ⁻⁴	Mw/Mn (-)	融点 (°C)
実施例1	MgCl ₂ / Mn(acac) ₃	DEAC	200	40	30.0	327.2	8.4	138.7
比較例1	Mn(acac) ₃	DEAC	200	40	0.4	346.0	2.8	136.7
実施例2	MgCl ₂ / Mn(Cp) ₂	MAO	500	70	11.0	-	-	137.6
比較例2	Mn(Cp) ₂	MAO	500	70	6.3	180.0	2.8	137.0
実施例3	MgCl ₂ / Mn(salen)Cl	DEAC	200	70	25.0	-	-	135.2
比較例3	Mn(salen)Cl	DEAC	200	70	0	-	-	-
比較例4	Mn(salen)Cl	MAO	500	70	0.1	141.0	3.0	138.7

エチレンの重合時間は、6時間である。

【0063】実施例4

(1) プロピレン重合用触媒成分の調製

窒素置換した内容積200mlのガラス製シュレンクに、11.4gの無水塩化マグネシウムと、1.28gのMn(acac)₃を導入し、90°Cにて4時間、反応させた後、トルエンにて洗浄し触媒成分を調製した。マンガン錯体の担持率は、ICP(Inductive Coupled Plasma)にて測定した。

【0064】(2) プロピレンの重合

窒素置換した100cm³のオートクレーブに、25mlのトルエン、4ミリモルのDEAC(1ミリモル/ml濃度)、98mg(0.02ミリモル)の無水塩化マグネシウム担持Mn(acac)₃を仕込んだ後、71のプロピレンを導入し、40°Cにて20時間プロピレンの重合を行った。酸性メタノールの導入により、重合を停止後、得られたポリプロピレンを60°Cにて8時間減圧乾燥した。得られたポリプロピレンのMwは、510,000、Mw/Mnは、9.0であった。また、プロピレンの重合活性は、0.05kg-PP/Mol-Mn・時間であった。

結果を表2に示す。

【0065】比較例5

無水塩化マグネシウムに担持しない均一系の触媒成分を用いたこと以外は、実施例4と同様にしてプロピレン重合を行った。プロピレンの重合活性は、0kg-PP/Mol-Mn・時間であり、ポリプロピレンは、得られなかった。結果を表2に示す。

【0066】実施例5

Mn(salen)Clを無水塩化マグネシウムに担持した触媒成分を用いたこと、および重合温度を40°Cから70°Cとしたこと以外は実施例4と同様にしてプロピレン重合を行った。得られたポリプロピレンのMwは、195,000、Mw/Mnは、2.6でアタクチックポリプロピレンであった。また、プロピレンの重合活性は、0.36kg-PP/Mol-Mn・時間であった。

結果を表2に示す。

【0067】実施例6

電子供与性化合物としての安息香酸エチル(以下、EBと略す。)を、マンガン錯体に対してモル比にて50追加導入したこと、および重合温度を40°Cから70°Cとしたこと以外は実施例4と同様にしてプロピレン重合を行った。得られたポリプロピレンのMwは、690,000、Mw/Mnは、3.1、融点は、160.8°C、¹³C-NMRによるアイソタクチックペントッド分率([mmmm]分率)は、93.9であった。また、プロピレンの重合活性は、0.40kg-PP/Mol-Mn・時間であった。結果を表2に示す。さらに、沸騰ヘプタンにて溶解分離したアタクチックポリプロピレンのMwは、30,000から40,000であり、チーグラーナッタ触媒で生成する、それに比べて10倍以上であることが判明した。

【0068】実施例7

Mn(salen)Clを無水塩化マグネシウムに担持した触媒成分を用いたこと、電子供与性化合物としてのEBを、マンガン錯体に対してモル比にて50追加導入したこと、および重合温度を40°Cから70°Cとしたこと以外は実施例4と同様にしてプロピレン重合を行った。得られたポリプロピレンのMwは、471,000、Mw/Mnは、2.8、融点は、157.5°C、¹³C-NMRによるアイソタクチックペントッド分率([mmmm]分率)は、80.3であった。また、プロピレンの重合活性は、0.70kg-PP/Mol-Mn・時間であった。結果を表2に示す。

【0069】実施例8

電子供与性化合物としてのフタル酸ジブチル(以下、DNPと略す。)を、マンガン錯体に対してモル比にて50追加導入したこと、および重合温度を40°Cから70°Cとしたこと以外は実施例4と同様にしてプロピレン重合を行った。得られたポリプロピレンのMwは、295,000、Mw/Mnは、4.2であった。また、プロピレンの重合活性は、0.05kg-PP/Mol-Mn・時間であった。結果を表2に示す。

【0070】

【表2】

	触媒成分	有機A1 化合物 A1/Mn (モル比)	電子供与性 化合物 ED/Mn (モル比)	重合温度 (°C)	重合活性 (kg-PP/EB -Mn · 時間)	Mw × 10 ⁻¹	Mw/Mn (-)	融点 (°C)	IP 分率 (-)
実施例4	MgCl ₂ / Mn(acac) ₃	DEAC (200)	(-)	40	0.05	51.0	8.0	-	23
比較例5	Mn(acac) ₃	DEAC (200)	(-)	40	0	-	-	-	-
実施例5	MgCl ₂ / Mn(salen) C1	DEAC (200)	(-)	70	0.36	19.5	2.8	-	18
実施例6	MgCl ₂ / Mn(acac) ₃	DEAC (50)	EB	70	0.40	69.0	3.1	160.8	83.9
実施例7	MgCl ₂ / Mn(salen) C1	DEAC (50)	EB	70	0.70	47.1	2.8	157.5	80.8
実施例8	MgCl ₂ / Mn(acac) ₃	DEAC (200)	DNBP (50)	70	0.05	29.5	4.2	160.0	94.3

プロピレンの重合時間は、20時間である。

【0071】参考例1

重合温度を40°Cから70°Cとしたこと以外は、実施例1と同様にしてエチレン重合を行った。エチレンの重合活性は、54.4 kg-PE/モル-Mn・時間であった。また、空気中に上記で用いた触媒成分を12時間暴露した後に、同様にしてエチレン重合を行った。エチレンの重合活性は、41.3 kg-PE/モル-Mn・時間であり、空気への暴露によっても、上記Mn(acac)₃を無水塩化マグネシウムに担持した触媒成分の劣化が少ないことが判明した。

【0072】参考例2

触媒成分を12時間空気中に暴露した後に、実施例3と同様のエチレン重合を行った。エチレンの重合活性は、実施例3の25.0 kg-PE/モル-Mn・時間に対

し、12.1 kg-PE/モル-Mn・時間であり、空気への暴露によっても、上記Mn(salen) C1を無水塩化マグネシウムに担持した触媒成分の劣化が少ないことが判明した。

【0073】

【発明の効果】本発明は、 α -オレフィンの重合用触媒成分および/または触媒として全く知られていないかった、VII族遷移金属錯体であるマンガン錯体を用いた、 α -オレフィン重合用触媒成分および触媒並びにそれを用いるポリオレフィンの製造方法を提供するものであり、特にエチレン重合において高活性、およびプロピレン重合において高立体規則性を示すこと、さらに、本発明の触媒成分は、空気中で安定であることより、その工業的価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 08 F 10/00		C 08 F 10/00	
(74) 上記4名の代理人 100106596		(72) 発明者 福井 祥文	
弁理士 河備 健二		東京都台東区柳橋二丁目22番13号 財団法人 化学技術戦略推進機構内	
(71) 出願人 301021533	独立行政法人産業技術総合研究所	(72) 発明者 尾崎 裕之	東京都台東区柳橋二丁目22番13号 財団法人 化学技術戦略推進機構内
	東京都千代田区霞が関1-3-1	(72) 発明者 ジン・ジジュ	東京都台東区柳橋二丁目22番13号 財団法人 化学技術戦略推進機構内
(74) 上記1名の復代理人 100106596	弁理士 河備 健二	(72) 発明者 村田 昌英	東京都台東区柳橋二丁目22番13号 財団法人 化学技術戦略推進機構内
(72) 発明者 ホアン・テ・バン	東京都台東区柳橋二丁目22番13号 財団法人 化学技術戦略推進機構内	(72) 発明者 宮沢 哲	茨城県つくば市東一丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
(72) 発明者 加瀬 俊男	東京都台東区柳橋二丁目22番13号 財団法人 化学技術戦略推進機構内		
(72) 発明者 川辺 正直	東京都台東区柳橋二丁目22番13号 財団法人 化学技術戦略推進機構内		

(72) 発明者 萩原 英昭 F ターム(参考) 4H006 AA03 AB40
茨城県つくば市東一丁目1番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内 4H050 AA03 AB40 WB11 WB13 WB14
WB17 WB21

(72) 発明者 土原 健治 4J028 AA01A AB00A AC45A BA00A
茨城県つくば市東一丁目1番 工業技術院 BA01B BB00A BB01B BC15B
物質工学工業技術研究所内 BC16B BC17B BC18B BC19B
BC24B BC25B CA15A CA16A

(72) 発明者 鈴木 靖三 CB23C CB25C CB27C CB35A
茨城県つくば市東一丁目1番 工業技術院 CB36A CB43C CB44C CB54C
物質工学工業技術研究所内 CB57C CB58C EA01 EB01
浅井 道彦 EB02 EB03 EB04 EB05 EB07
茨城県つくば市東一丁目1番 工業技術院 EB08 EB09 EB10 EC01 FA01
物質工学工業技術研究所内 FA02

(72) 発明者 浅井 道彦 4J128 AA01 AB00 AC45 BA00A
茨城県つくば市東一丁目1番 工業技術院 BA01B BB00A BB01B BC15B
物質工学工業技術研究所内 BC16B BC17B BC18B BC19B
BC24B BC25B CA15A CA16A CB23C CB25C CB27C CB35A
CB36A CB43C CB44C CB54C CB57C CB58C EA01 EB01
EB02 EB03 EB04 EB05 EB07 EB08 EB09 EB10 EC01 FA01
FA02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.